

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-229224

(43)Date of publication of application : 25.08.1998

(51)Int.CI.

H01L 35/32  
H01L 35/26  
H01L 35/30

(21)Application number : 09-029424

(71)Applicant : CENTRAL RES INST OF ELECTRIC  
POWER IND

(22)Date of filing : 13.02.1997

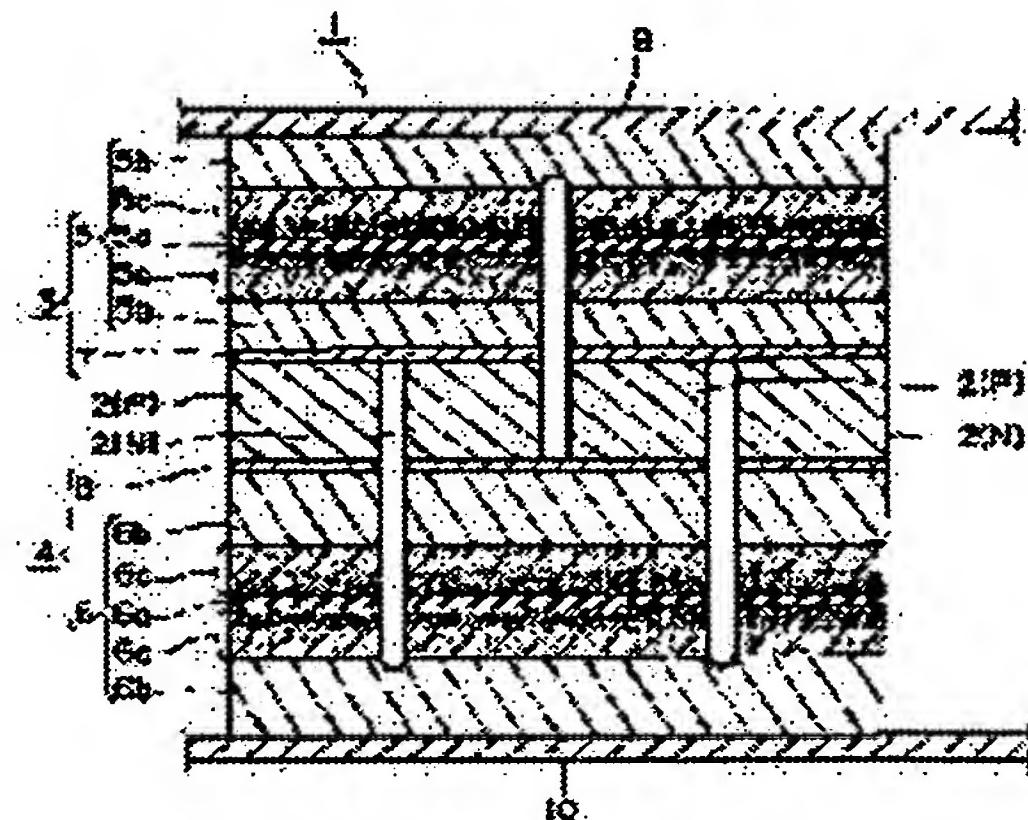
(72)Inventor : KANBE MITSURU  
O BROST  
M KOPF

## (54) THERMAL STRESS RELIEVING PAD FOR THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a thermal stress relieving pad which can be easily jointed to the jointing members of a heating duct, cooling duct, etc., can be manufactured easily, and has high soundness.

**SOLUTION:** A stress-relieving pad 3 or 4 is formed to contain a functionally gradient material 5 or 6 obtained by gradually changing the compositional ratio between a thermal stress relieving/heat conducting body, made of a material having a large coefficient of thermal conductivity and a small elastic constant and an electrical insulator, without jointing the materials to each other. The material 5 or 6 contains an electrical insulating layer 5a or 6a and, at the same time, the amount of the electrical insulator in the compositional ratio is reduced toward both a heat source-side contact surface 5b or 6b and a thermoelectric element-side contact surface 5b or 6b from the electrical insulating layer 5a or 6a in the thickness direction of the material 5 or 6. On the other hand, the amount of a thermal stress relieving/heat conducting body in the compositional ratio is increased, so that the body occupies most of the ratio at the contact surface 5b or 6b. Then a thermoelectric conversion element 1 is constituted by respectively interposing the pads 3 and 4 between a thermoelectric element 2 and heat sources 9 and 10.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3482094

[Date of registration] 10.10.2003

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-229224

(43)公開日 平成10年(1998)8月25日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 01 L 35/32  
35/26  
35/30

識別記号

F I

H 01 L 35/32  
35/26  
35/30

A

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全7頁)

(21)出願番号

特願平9-29424

(22)出願日

平成9年(1997)2月13日

(71)出願人 000173809

財団法人電力中央研究所  
東京都千代田区大手町1丁目6番1号

(72)発明者 神戸 満

東京都狛江市岩戸北2-11-1 財団法人  
電力中央研究所 犬江研究所内

(72)発明者 オー. プロスト

ドイツ国 スタットガルト デー-70550,  
ブファッフェンヴァルドウリング 31,  
フォルシュンクス インスティテュート  
フュア ケルンテヒニーク ウント エネ  
ルギーヴァンドウルング エ. ファオ.

(74)代理人 弁理士 村瀬 一美

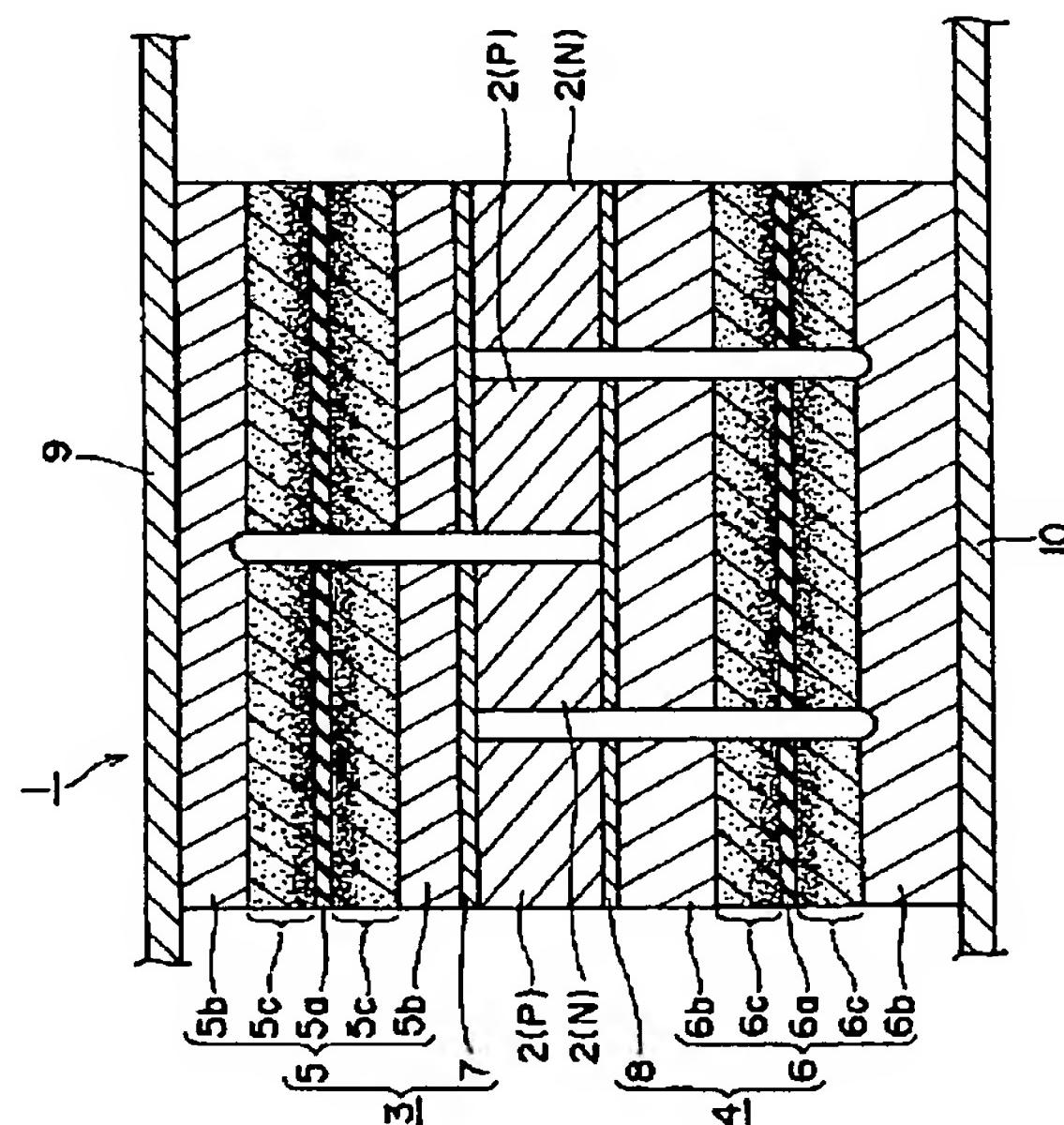
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 热電変換素子用熱応力緩和バッド及び热電変換素子

(57)【要約】

【課題】 加熱ダクトや冷却ダクト等の接合部材との接合を容易にする。製造を容易にする。健全性、品質安定性を向上させる。

【解決手段】 热伝導率が大きく弹性定数の小さな材料から成る熱応力緩和材兼熱導伝体と電気絶縁材とを接合せずに両者の組成割合を徐々に変化させた傾斜機能材料5あるいは6を含む熱電変換素子用熱応力緩和バッド3、4において、傾斜機能材料5あるいは6が、内部に電気絶縁層5a、6aを形成すると共に、その電気絶縁層5a、6aから熱源側接触面5b、6b及び熱電素子側接触面5b、6bの両面に向かう厚み方向で組成割合を電気絶縁材について減少させる一方、熱応力緩和材兼熱導伝体について増加させ、両接触面5b、6bではほぼ熱応力緩和材兼熱導伝体が占めるように構成されている。そして、この熱応力緩和バッド3、4が熱電素子2と熱源9、10との間に設置されて熱電変換素子1が構成されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 热伝導率が大きく弹性定数の小さな材料から成る热応力緩和材兼热導伝体と電気絶縁材とを接合せずに両者の組成割合を徐々に変化させた傾斜機能材料を含む热電変換素子用热応力緩和パッドにおいて、前記傾斜機能材料は、内部に電気絶縁層を形成すると共に、その電気絶縁層から热源側接触面及び热電素子側接触面の両面に向かう厚み方向で前記組成割合を電気絶縁材について減少させる一方、热応力緩和材兼热導伝体について増加させ、前記両接触面ではほぼ前記热応力緩和材兼热導伝体が占めることを特徴とする热電変換素子用热応力緩和パッド。

【請求項2】 前記傾斜機能材料の热源側及び热電素子側の両接触面は金属であることを特徴とする請求項1記載の热電変換素子用热応力緩和パッド。

【請求項3】 前記傾斜機能材料は前記電気絶縁層と热源側接触面との間の前記組成割合と前記電気絶縁層と热電素子側接触面との間の前記組成割合とが同じで前記電気絶縁層を中心にして対称配置されていることを特徴とする請求項1または2記載の热電変換素子用热応力緩和パッド。

【請求項4】 請求項1から3のいずれかに記載の热電変換素子用热応力緩和パッドを热電素子と高温側热源及び低温側热源との間にそれぞれ設置したことを特徴とする热電変換素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、热電変換素子用热応力緩和パッド及び热電変換素子に関する。より詳しくは、本発明は、高い出力密度の热電変換素子を大量に用いる大規模なエネルギー変換システムに適した热電変換素子用の热応力緩和パッド及び热電変換素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、热電変換素子用の热応力緩和パッドとして、热伝導率が大きく弹性定数の小さな材料から成る热応力緩和材兼热導伝体と電気絶縁材とを接合せずに両者の組成割合を徐々に変化させた傾斜機能材料を含むものが提案されている(特開平8-186295号)。そして、この種の热応力緩和パッドとして、例えば热電素子に接する側が金属(热応力緩和材兼热導伝体)、反対側の加熱ダクト又は冷却ダクトに接する側がセラミック(電気絶縁材)となるように傾斜機能材料を配置することが知られている。

【0003】 即ち、図2に示す热電変換素子101は、P型とN型の热電素子102の高温热源側と低温热源側との両側から热応力緩和パッド108, 109で挟んで構成されている。各热応力緩和パッド108, 109は、热応力緩和材兼热導伝体(例えば銅)と电気絶縁材(例えばアルミナ)とからなる傾斜機能材料103, 1

04と、热電素子102の拡散防止層としてのグラファイト107より構成されている。各傾斜機能材料103, 104は、金属とセラミックとの組成割合を厚さ方向に徐々に変化させ、热電素子102側を金属(Cu)層103a, 104aに、加熱ダクト105又は冷却ダクト106側をセラミック層103b, 104bとし、各金属層103a, 104aと各セラミック層103b, 104bとの間を金属とセラミックの組成割合を徐々に変化させる層103c, 104cとしている。各傾斜機能材料103, 104は、粉末冶金法により製造される。

【0004】 なお、加熱ダクト105は例えばインコネル600により、冷却ダクト106は例えば銅により形成されている。また、各热電素子102と各Cu層103a, 104aとの間には、热電素子成分の拡散を防止するグラファイト層107, 107を介在させている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、この热応力緩和パッドでは、热源側接触面がセラミック層103b, 104bで形成されているので、加熱ダクト105又は冷却ダクト106に対する接合が困難となる問題を有している。つまり、加熱ダクト105及び冷却ダクト106は金属製であり、これら各ダクト105, 106との接合面はセラミック製であるため、各傾斜機能材料103, 104と各ダクト105, 106を接合する際、材料の組み合わせによっては接合が困難な場合があった。

【0006】 また、従来の热応力緩和パッドの傾斜機能材料103, 104では、热電素子102に接する面部分が金属層103a, 104aとなっており、反対側の加熱ダクト105又は冷却ダクト106に接する面部分がセラミック層103b, 104bとなっているため、粉末冶金法によって製造する際、焼結温度から室温にまで冷却する過程で金属とセラミックの熱膨張差に起因する反りや亀裂を生じる欠点があった。このため、傾斜機能材料の設計及び製作に特別の配慮が必要となっていた。

【0007】 本発明は、加熱ダクトや冷却ダクト等の被接合部材との接合を容易にし、且つ製造が容易で健全性に優れた热電変換素子用热応力緩和パッドを提供すると共に、当該热応力緩和パッドを備える热電変換素子を提供することを目的とする。

## 【0008】

【発明が解決するための手段】かかる目的を達成するため、請求項1記載の発明は、热伝導率が大きく弹性定数の小さな材料から成る热応力緩和材兼热導伝体と電気絶縁材とを接合せずに両者の組成割合を徐々に変化させた傾斜機能材料を含む热電変換素子用热応力緩和パッドにおいて、傾斜機能材料が、内部に電気絶縁層を形成すると共に、その電気絶縁層から热源側接触面及び热電素子

側接触面の両面に向かう厚み方向で組成割合を電気絶縁材について減少させる一方、熱応力緩和材兼熱導伝体について増加させ、両接触面ではほぼ熱応力緩和材兼熱導伝体が占めるように構成されている。

【0009】したがって、熱応力緩和バッドを粉末冶金法によって製造する際、焼結温度から室温にまで冷却する過程で熱応力緩和材兼熱伝導体たる金属と電気絶縁材たるセラミックの熱膨張差に起因する応力や変位を受けても、それが電気絶縁材たるセラミックの両側で発生するので、その影響が相殺されて反りや亀裂を招くことがなくなる。特に、請求項3に記載の発明のように、傾斜機能材料が、電気絶縁層と熱源側接触面との間の組成割合と電気絶縁層と熱電素子側接触面との間の組成割合とが同じで電気絶縁層を中心にして対称配置されている場合には、熱膨張差による影響を完全に相殺することによって反りや亀裂などを防ぐことができる。また、傾斜機能材料の接触面、特に熱源側接触面がほぼ熱応力緩和材兼熱導伝体で占めるように構成されているため、熱源側部材例えばダクト等との接合が容易となる。特に、傾斜機能材料の熱源側及び熱電素子側の両接触面を金属とした請求項2記載の発明によれば、ダクトとの接合がより容易となる。しかも、傾斜機能材料が従来よりも厚くなる傾向にあるが、厚くなる原因の大部分が熱伝導率の極めて高い熱応力緩和材兼熱導伝体たる金属が占めることに起因していることから、従来の熱応力緩和バッドと同等の熱流束が得られる。

【0010】また、請求項4記載の発明は、請求項1から3のいずれかに記載の熱電変換素子用熱応力緩和バッドを熱電素子と高温側熱源及び低温側熱源との間にそれぞれ設置することによって熱電変換素子を構成するようしている。したがって、高温側熱源及び低温側熱源にそれぞれ接合されている熱応力緩和バッドは熱を伝える媒体となって熱電素子の両側に温度差を発生させ、熱電素子に発電させる。同時に、熱応力緩和バッドは傾斜機能材料を備えており、当該傾斜機能材料に生じる熱応力は特定部分に集中せずに分散する。

### 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の構成を図面に示す最良の形態に基づいて詳細に説明する。

【0012】図1に、本発明に係る対称型傾斜機能材料を用いた熱応力緩和バッドを採用した熱電変換素子の実施形態の一例を示す。そして、この熱電変換素子1の主要構成は、例えばビスマス-テルル(BiTe)半導体素子を熱電素子2とし、その両側に熱応力緩和バッド3、4を配置したものである。

【0013】なお、熱電素子2としては、ビスマス-テルル半導体素子の他に、シリコン-ゲルマニウム(SiGe)半導体素子、鉛-テルル(PbTe)半導体素子等の使用が可能である。これらの半導体素子のうち何れを選択するかは、使用温度領域等に応じて決定される

(表1)。いずれの素子も、正孔の濃度が高いP型半導体と電子の濃度が高いN型半導体より成り、両者の組み合わせにより起電力を発生する。実際には、複数対のP型半導体とN型半導体を電気的に直列に接続することにより出力を増大させる。

### 【0014】

#### 【表1】

種類	温度
SiGe	900~550
PbTe	550~200
BiTe	200~30

高温側熱応力緩和バッド3及び低温側熱応力緩和バッド4は、傾斜機能材料5、6と熱電素子2の拡散防止層としてのグラファイト層7、8より構成されている。各傾斜機能材料5、6は、電気絶縁材と熱応力緩和材兼熱導伝体を接合せずに両者の組成割合を徐々に変化させた熱伝導性のものである。電気絶縁材は、例えばアルミナ(A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)等のセラミックであり、熱応力緩和材兼熱導伝体は、熱伝導率が大きく弾性定数の小さな材料例えば銅(Cu)等の金属である。

【0015】各傾斜機能材料5、6は、内部に電気絶縁層5a、6aを形成し、この電気絶縁層5a、6aから外側の熱源側接触面及び熱電素子側接触面の両面に向かう厚み方向で電気絶縁材と熱応力緩和材兼熱導伝体との組成割合、即ちセラミックと銅との組成割合を、アルミナについて減少させる一方、銅について増加させるようになり変化させている。例えば、本実施形態の場合、各傾斜機能材料5、6は厚み方向の中程にアルミナ100%の電気絶縁層(以下アルミナ層と呼ぶ)5a、6aが、両外側の熱源と接する面部分には銅100%の熱応力緩和材兼熱導伝体の層(以下Cu層と呼ぶ)5b、5b、6b、6bが、またそれらの間にはアルミナと銅の組成割合が連続して又は段階的に徐々に変化する層5c、6cが形成されている。

【0016】各グラファイト層7、8は各傾斜機能材料5、6と熱電素子2との間に配置され、熱電素子2の成分の拡散を防止する。また、各グラファイト層7、8に接する各傾斜機能材料5、6のCu層5b、6bは、各熱電素子2を電気的に直列に接続する電極としても機能する。

【0017】高温側熱応力緩和バッド3は加熱ダクト9に、低温側熱応力緩和バッド4は冷却ダクト10にそれぞれ接合されている。加熱ダクト9は例えばインコネル600により、冷却ダクト10は例えば銅によりそれぞれ形成されている。加熱ダクト9内には高温の流体が、冷却ダクト10内には低温の流体が流れしており、各熱応力緩和バッド3、4が熱を伝える媒体となって各熱電素

子2の両側に温度差を生じさせる。

【0018】なお、表2に熱応力緩和材兼熱導伝体として適する材料の物性値を示す。

\*【0019】

【表2】

\*

#### 熱電導性の熱応力緩和材兼熱導伝体の候補材料の物性値

	パラジウム	銅
弾性定数: E ( $\times 10^6$ psi)	16.3	16.0
熱伝導率: $\lambda$ (W/mK)	70	394
E ( $\times 10^6$ psi) / $\lambda$ (W/mK)	0.2	0.04
融点 (°C)	1552	1083

表2からも明らかなように、熱伝導率入に対する弾性定数Eの比率(E/ $\lambda$ )は、銅が非常に小さい。したがって、熱伝導性の熱応力緩和材兼熱導伝体として銅を使用すると、高い熱伝導性能を維持しながら熱応力を緩和することができる。しかしながら、使用温度の高いSiGe素子等を熱電素子2として使用する場合には、高温側の熱応力緩和バッド3の使用温度が銅の融点に接近するため、低温側の熱応力緩和バッド4についてのみ銅を使用し、高温側の熱応力緩和バッド3については銅に次いで性能の優れたパラジウムを使用することが好ましい。ただし、熱応力緩和材兼熱導伝体として使用する材料は、必ずしも銅やパラジウムに限るものではないことは勿論である。この場合、熱伝導率が大きく弾性定数の小さいもの、即ち熱伝導率に対する弾性定数の比率がより※

※小さいものがより好ましい。また、この性質を満たすものであれば金属に必ずしも限定されない。

【0020】また、電気絶縁材としては、アルミナの他に窒化珪素や炭化珪素等のセラミックを適用することができる。炭化珪素等の各種のセラミックは、熱伝導性が良く、熱による変形が少なくしかも電気絶縁性に優れているため好ましい材料といえる。ただし、電気絶縁材として使用する材料は、必ずしもアルミナや窒化珪素等のセラミックに限るものではないことは勿論である。

【0021】次に、表3に熱電変換素子1の各材料の室温における線膨張率を示す。

【0022】

【表3】

#### 線膨張率(室温)

機能	材料種別	材 料	線膨張率( $\times 10^{-6}/\text{K}$ )
熱伝導性の 熱応力緩和	金属	銅	17.0
		パラジウム	11.8
電気絶縁体	セラミック	アルミナ	8.0
		窒化珪素	3.1
加熱ダクト	金属	ステンレス	16~18
		インコネル600	15.0
		銅	17.0
冷却ダクト	金属	炭素鋼	10~12
		銅	17.0

表3からも明らかなように、熱応力緩和材兼熱導伝体(金属)と電気絶縁材(セラミック)は線膨張率が2倍以上異なる。線膨張率は温度により変化するが、金属とセラミックとの線膨張率が2倍以上異なることは変わらない。したがって、両者を直接接合することは難しく、仮に接合できたとしても熱電変換素子を使用した発電シ

システムの起動・停止による熱サイクルにより亀裂を生じ易い。

【0023】一方、銅やパラジウム(熱応力緩和材兼熱導伝体)、アルミナや窒化珪素(電気絶縁材)は、いずれも粉末の状態で入手することができる。したがって、50 粉末冶金法により傾斜機能材料5, 6を製造することが

できる。熱応力緩和材兼熱導伝体と電気絶縁材の組成割合を徐々に変化させた傾斜機能材料5、6は、両材料の接合界面を存在させないために、熱応力の緩和が容易であり熱応力緩和パッドとしての機能を長期間に亘って維持できる。

【0024】なお、銅又はパラジウムとアルミナ又は窒化珪素とからなる傾斜機能材料5、6の粉末冶金法による製造方法は以下の通りである。即ち、先ず、2本のノズルから粉末を噴射する装置を使用し、一方のノズルから銅又はパラジウムの粉末を型内に噴射させ、他方のノズルからアルミナ又は窒化珪素の粉末を型内に噴射させる。この場合、両ノズルの噴射比率を制御することにより各粉末の充填割合を厚さ方向内側から両外側に向けてそれぞれ徐々に変化させた層状ないし板状のペレット（粉末の塊）を造る。ペレットの圧縮成形後、当該ペレットを炉で加熱して焼結することにより傾斜機能材料5、6を得る。

【0025】このようにして製造される傾斜機能材料5、6では、線膨張率が大きく異なる熱応力緩和材兼熱導伝体と絶縁性材料との組成割合を徐々に変化させているので、各熱応力緩和パッド3、4としてしようした場合には内部に発生する熱応力を特定箇所に集中させることなく分散させることができる。

【0026】また、傾斜機能材料5、6の電気絶縁材と熱応力緩和材兼熱導伝体との組成割合を厚み方向の内側から両外側に向けてそれぞれ変化させているので、傾斜機能材料5、6の厚さ方向全体からみて当該組成割合の変化の方向を途中で逆に、即ち電気絶縁材と熱応力緩和材兼熱導伝体の比が増加する傾向にあるか減少する傾向にあるかを途中で変えることができる。つまり、傾斜機能材料5、6がセラミック層（電気絶縁材であるアルミナ層5a、6a）の両側に金属層（熱応力緩和材兼熱導伝体であるCu層5b、6b）を配置する構造となり、製造時の焼結温度から室温までの冷却過程において、金属とセラミックの熱膨張差に起因した反りや亀裂の発生防止を図ることができる。このため、傾斜機能材料5、6の製造が容易になってコスト低減が可能になると共に、健全性も改善されて品質的に安定したものを得ることができます。

【0027】さらに、各傾斜機能材料5、6の両外側を金属層としているので、即ち各傾斜機能材料5、6の両外側の材料を加熱ダクト9又は冷却ダクト10の材料と同一のもの又は線膨張率が近いものにすることができるため、高温側熱応力緩和パッド3と加熱ダクト9、低温側熱応力緩和パッド4と冷却ダクト10の接合が容易になると共に、これらの接合強度を増大させることができ。特に、各傾斜機能材料5、6の両外側にCu層5b、6bを配置した場合には、冷却ダクト10については同一の材料を使用することなるので、また、加熱ダクト9については線膨張率が近い材料を使用することにな

るので、これらの接合をより一層容易に且つ強くすることができます。

【0028】なお、熱電変換素子としてシリコンゲルマニウム（SiGe）素子を採用した宇宙用の直接発電システムでは、例えば加熱ダクト面温度は840°C、冷却ダクト面温度は530°C程度である。また、地上で使用する熱電変換システムでは、900°Cから室温付近まであらゆる温度の熱源を採用することができる。この場合、これらの熱源で加熱した適当な作動流体を加熱ダクト9に流し、冷却ダクト10には室温の水を流すことが一般的である。

【0029】また、本発明の熱応力緩和パッド3、4の各傾斜機能材料5、6は、電気絶縁材の層5a、6aを挟んで熱源側と熱電素子側とにそれぞれ熱応力緩和材兼熱導伝体と電気絶縁材とを接合させずにその組成割合を漸次変化させる層5c、6cと、熱応力緩和材兼熱導伝体からのみ成る層5b、6bを有しているので、図2に示す従来の熱応力緩和パッドに比べて厚くなる傾向がある。しかしながら、各傾斜機能材料5、6は大部分が熱伝導率の極めて高い銅より構成されており、当該傾斜機能材料5、6の内部での温度落差は、従来の傾斜機能材料に比べて僅かに大きい程度に抑えられ大差がない。実験によれば、熱電素子2に与えられる温度落差は、本発明に係る熱応力緩和パッド3、4の方が従来のものに比べて僅かに（1～2%）小さくなる程度である。したがって、熱電素子2の出力も僅かに（2～3%）小さくなる程度である。即ち、本発明に係る熱応力緩和パッド3、4は、従来の熱応力緩和パッドとほぼ同等の熱流束を確保でき、ほぼ同等な発電が可能である。

【0030】なお、上述の形態は本発明の好適な形態の一例ではあるがこれに限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々変形実施可能である。例えば、本発明の用途としては、宇宙用原子炉における直接発電システムの他に、自動車等のエンジンや工場の炉等から排氣される高温のガスに使用したり、工場や一般の原子炉等から排出される各種の高温排熱水等に適用することができる。

【0031】また、熱電素子2としては、熱エネルギーを電力に変換することが可能なものであれば他のものでも良い。例えば、SiGeの他に、FeSi<sub>2</sub>、CrSi<sub>2</sub>等の金属珪化物、NiO等の金属酸化物、鉛テルル（PbTe）やビスマステルル（BiTe）等のテルル系の半導体等があり、使用温度領域等に応じて適宜選択される。また、これらの物質をアモルファス状の薄膜とすることも可能である。

【0032】また、上述の熱電変換素子1用の熱応力緩和パッド3、4の傾斜機能材料5、6は、内部にアルミナ100%の電気絶縁材層5a、6aを形成し、両側の熱源側接觸面と熱電素子側接觸面とを銅100%の熱応力緩和材兼熱導伝体層5b、6bにしているが、必ずし

もこれに限らず、実質的に電気絶縁ができる範囲で熱応力緩和材兼熱伝導体を含んだり、あるいは実質的にダクトとの接合が可能な範囲で電気絶縁材を含むことも可能であることは勿論である。

【0033】また、各傾斜機能材料5、6の各ダクト9、10側の面と各熱電素子2側の面とを必ずしもともに金属の層で構成する必要はなく、各ダクト9、10側の面は各ダクト9、10との接合性が良好で熱伝導性に優れた材料の層であれば良く、また各熱電素子2側の面はグラファイト層7、8との接合性が良好で導電性に優れた材料の層であれば良い。

【0034】また、必ずしも両外側のCu層5b、6bの中央にアルミナ層5a、6aを形成する必要はなく、いずれか一方のCu層5b、6b側に偏らせた位置にアルミナ層5a、6aを形成しても良い。即ち、両側の層5c、6cの厚さを同一にする必要はなく、互いに変えて良い。また、各層5c、6cの前記組成割合の変化の割合を、必ずしも熱電素子2側と加熱ダクト9又は冷却ダクト10側とで同一にする必要はなく、変化させても良いことは勿論である。

【0035】また、高温側熱応力緩和パッド3を加熱ダクト9に接合した場合、即ち熱源として加熱ダクト9を使用する場合について説明したが、熱源としては加熱ダクト9に限るものではなく、炉の外壁や内燃エンジンの熱源等に高温側熱応力緩和パッドを接合しても良い。

【0036】さらに、低温側熱応力緩和パッド4を冷却ダクト10に接合した場合、即ち冷却ダクト10内の流体に放熱する場合について説明したが、冷却ダクト10に代えて、放熱フィンを備えるプレート等の放熱手段に低温側熱応力緩和パッド4を接合しても良い。

#### 【0037】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1記載の熱電変換素子用熱応力緩和パッドによれば、熱応力緩和パッドを粉末冶金法によって製造する際、焼結温度から室温にまで冷却する過程で熱応力緩和材兼熱伝導体たる金属と電気絶縁材たるセラミックの熱膨張差に起因する応力や変位を受けても、それが電気絶縁材たるセラミックの両側で発生するので、その影響が相殺されて反りや亀裂を招くことがなくなる。したがって、熱応力緩和パッドとしての機能、即ち熱応力の緩和力及び耐久性を高度に維持しつつ、製造時のそりや亀裂等の発生防止を図ることができる。このため、製造が容易になって生産コストを安くすることができると共に、構造健全性及び品質安定

性を向上させることができる。

【0038】また、傾斜機能材料の接触面、特に熱源側接触面がほぼ熱応力緩和材兼熱伝導体で占めるよう構成されているため、熱源側部材例えばダクト等との接合が可能となる。換言すると、傾斜機能材料の両外側の部分が主として熱応力緩和材兼熱伝導体となるので、炭素鋼、ステンレス鋼、インコネル、アルミニウム及び銅等想定される殆どのダクト材料との接合が可能になる。このため、被接合部材に対する制約を減少させることができると共に、接合強度を増大することができる。

【0039】しかも、傾斜機能材料が従来よりも厚くなる傾向にあるが、厚くなる原因の大部分が熱伝導率の極めて高い熱応力緩和材兼熱伝導体たる金属が占めることに起因していることから、従来の熱応力緩和パッドと同等の熱流束が得られる。

【0040】また、特に、請求項2記載の発明によれば、傾斜機能材料の熱源側及び熱電素子側の両接触面を金属としているので、ダクトとの接合がより容易となる。

【0041】また、請求項3に記載の発明によれば、傾斜機能材料が、電気絶縁層と熱源側接触面との間の組成割合と電気絶縁層と熱電素子側接触面との間の組成割合とが同じで電気絶縁層を中心にして対称配置されているので、熱膨張差による影響を完全に相殺することによって反りや亀裂などを防ぐことができる。

【0042】また、請求項4記載の発明は、請求項1から3のいずれかに記載の熱電変換素子用熱応力緩和パッドを熱電素子と高温側熱源及び低温側熱源との間にそれぞれ設置することによって熱電変換素子を構成するようになっているので、熱電変換素子の製造が容易になって製生産コストを安くすることができると共に、品質安定性及び耐久性を向上させることができ、さらに、熱電変換素子の設置の容易化を図ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

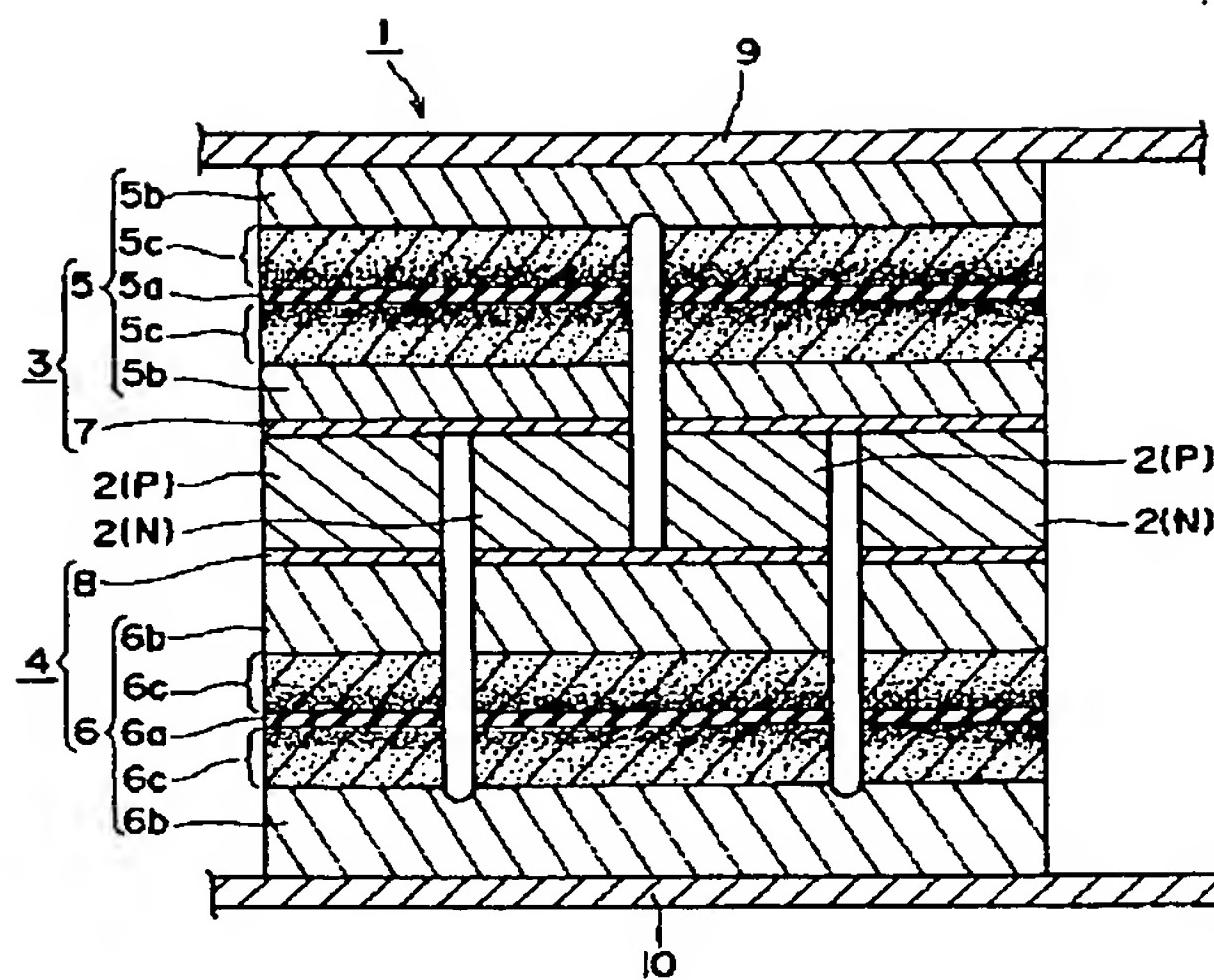
【図1】本発明に係る熱応力緩和パッドを適用した熱電変換素子の実施形態の一例を示す断面図である。

【図2】従来の熱電変換素子の断面図である。

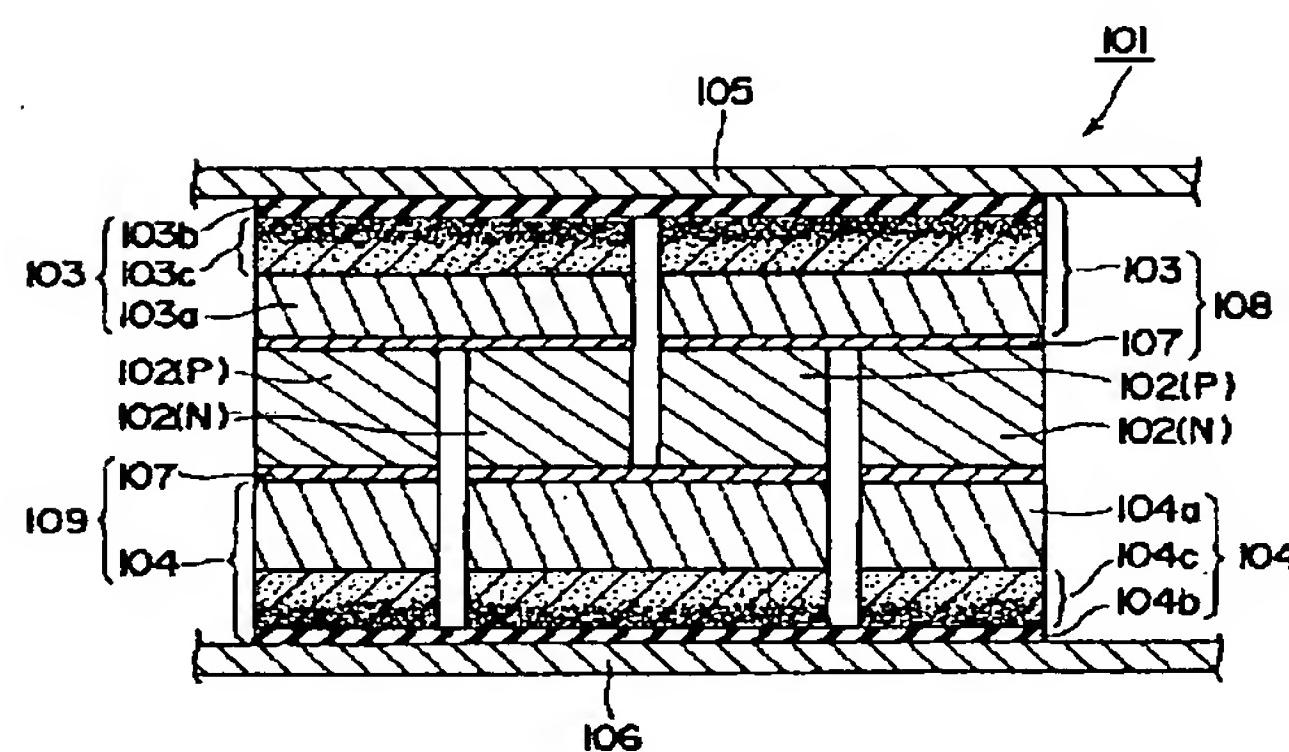
#### 【符号の説明】

- 1 热電変換素子
- 2 热電素子
- 3, 4 热応力緩和パッド
- 5, 6 傾斜機能材料

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 エム. コブフ

ドイツ国 スタットガルト テー-70550,  
ブファッフェンヴァルドゥリング 31,  
フォルシュンクス インスティテュート  
フュア ケルンテヒニーグ ウント エネ  
ルギーヴァンドゥルング エー. ファオ.

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成13年11月9日(2001.11.9)

【公開番号】特開平10-229224

【公開日】平成10年8月25日(1998.8.25)

【年通号数】公開特許公報10-2293

【出願番号】特願平9-29424

【国際特許分類第7版】

H01L 35/32

35/26

35/30

【F I】

H01L 35/32 A

35/26

35/30

【手続補正書】

【提出日】平成13年4月6日(2001.4.6)

【補正方法】変更

【手続補正1】

【補正内容】

【補正対象書類名】明細書

【図2】従来の熱電変換素子の断面図である。

【補正対象項目名】図2